

Cross linkage of pressure-sensitive adhesive substances by means of electron beams

Patent number: DE10014563

Publication date: 2001-10-04

Inventor: HUSEMANN MARC (DE); DIETZ BERND (DE);
KARMANN WERNER (DE); KLOSE MAREN (DE);
NEUHAUS-STEINMETZ HERMANN (DE)

Applicant: BEIERSDORF AG (DE)

Classification:

- international: C09J7/02; C08J3/24; B32B7/12; B05C1/08; B05C9/12

- european: C09J7/02

Application number: DE20001014563 20000323

Priority number(s): DE20001014563 20000323

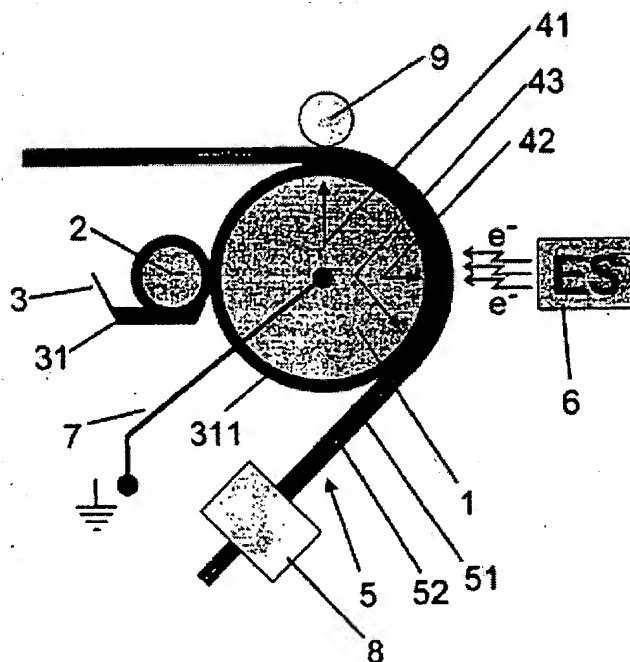
Also published as:

WO0170894 (A3)
WO0170894 (A2)
US6939588 (B2)
US2003034123 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10014563

The invention relates to a method for cross-linking a coating of pressure-sensitive adhesive systems on a carrier material. The inventive method is characterised in that the pressure-sensitive adhesive system which is situated on the carrier material is exposed to radiation of accelerated electrons by means of a radiation device. The carrier material coated with the pressure-sensitive adhesive system that has to be exposed to radiation runs over a roller. A contact medium is located between the roller and the carrier material during radiation.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 14 563 A 1

21 Aktenzeichen: 100 14 563.9
22 Anmeldetag: 23. 3. 2000
43 Offenlegungstag: 4. 10. 2001

51 Int. Cl.⁷:
C 09 J 7/02
C 08 J 3/24
B 32 B 7/12
B 05 C 1/08
B 05 C 9/12

DE 100 14 563 A 1

71 Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

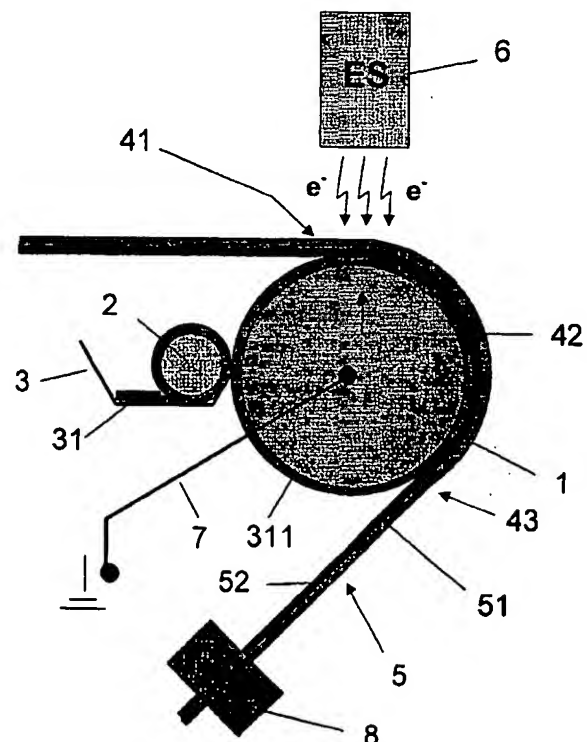
72 Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Dietz,
Bernd, 22949 Ammersbek, DE; Karmann, Werner,
Dr., 22147 Hamburg, DE; Klose, Maren, 21218
Seevetal, DE; Neuhaus-Steinmetz, Hermann, 22926
Ahrensburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Elektronenstrahl-Vernetzung von Haftklebemassen

- 57 Verfahren zur Vernetzung einer Beschichtung von Haftklebesystemen auf einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß
- das mit dem zu vernetzenden Haftklebesystem beschichtete Trägermaterial über eine Beschichtungswalze läuft,
 - das auf dem Trägermaterial befindliche Haftklebesystem mittels einer Bestrahlungsvorrichtung durch Elektronenstrahlung vernetzt wird,
 - sich zwischen der Beschichtungswalze und dem Trägermaterial während der Bestrahlung ein Kontaktmedium befindet,
 - das Kontaktmedium nach der Bestrahlung ganz oder teilweise von dem Trägermaterial entfernt wird.



DE 100 14 563 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur trägerschädigungsfreien Vernetzung von Haftklebmassen.

[0002] Durch immer größere Umweltauflagen und Kostendruck besteht zur Zeit der Trend der Herstellung von Haftklebmassen ohne, oder nur mit geringen Mengen, Lösemittel. Dieses Ziel kann leicht durch die Heißschmelz-Technologie (Hotmelt-Technologie) verwirklicht werden. Ein Vorteil dieser Technologie ist die Verkürzung der Produktionszeiten. Hotmelt-Anlagen können Klebmassen bedeutend schneller auf Träger oder Trennpapier laminieren als bisherige Beschichtungsanlagen und so Zeit und Geld einsparen.

[0003] Die Hotmelt-Technologie stellt aber immer höhere Anforderungen an die Klebmassen. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend Acrylat-Polymere aus der Schmelze als Polymerschicht auf Trägermaterialien aufgetragen. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden insbesondere Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Diese Acrylathaftklebmassen müssen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Auch andere Elastomere, die für Haftklebebänder angewendet werden, müssen zur Kohäsionssteigerung vernetzt werden. Haftklebmassen werden, wie oben erwähnt, im allgemeinen thermisch, durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Elektronenstrahlen (ESH) vernetzt. Die thermische Vernetzung von Haftklebmassen, die in der Hotmelt-Technologie verarbeitet werden ("Hotmelts"), verläuft über relativ komplexe Vernetzungsreaktionen. Bevorzugt werden hingegen die UV- und Elektronenstrahl-Vernetzung angewandt. Die UV-Technologie ist vom apparativen Aufwand relativ kostengünstig, aber bedingt durch die einsetzbaren Photoinitiatoren und der ungünstigen Lichtabsorption von einigen Klebmassen ist die Vernetzung nicht uneingeschränkt durchführbar. So lassen sich z. B. Acrylathaftklebebänder mit maximal 100 g/m² effizient vernetzen. Für Naturkautschukklebmassen ist die UV-Vernetzung noch ungünstiger. Hier wird die optische Transparenz des Materials durch Füllstoffe, wie z. B. Kreide, und damit auch der maximal einsetzbare Massenauftrag deutlich herabgesetzt. Ein weiterer limitierender Faktor sind die erzielbaren Bahngeschwindigkeiten.

[0004] Die ESH-Technologie ist hierfür bedeutend besser geeignet. Bei hoher Beschleunigungsspannung der Elektronen werden auch Haftklebmassen mit hohem Masseauftrag vollständig durchdrungen und vernetzt. Ein weiterer Vorteil ist hierbei die schnelle Vernetzung, die geringeren Anforderungen an die Struktur und Zusammensetzung der zu vernetzenden Komponenten (UV-aktive Gruppen brauchen nicht vorhanden zu sein), und die relativ hohen Bahngeschwindigkeiten für die Vernetzung.

[0005] Dennoch besitzt diese Technologie auch Nachteile. In der herkömmlichen Verfahrensordnung wird das Haftklebeband auf einer Stahlwalze mit Elektronen bestrahlt. Um eine gleichförmige Vernetzung der Klebmasse zu erreichen, muß das Klebeband durchstrahlt werden. Während der kontinuierlichen Bestrahlung von Ballenware verbleiben zwischen dem Träger und der Stahlwalze Elektronen, die eine Rückseitenschädigung des Trägermaterials verursachen. Diese Schädigung tritt insbesondere bei silikonisierten Trennpapieren auf, ist aber auch für andere Trägermaterialien bekannt. Durch die Rückseitenschädigung erhöhen sich die Abrollkräfte des Haftklebebandes drastisch; bei sehr großer Schädigung sind die Haftklebebänder gar nicht mehr abrollfähig und verlieren damit ihre Einsatzfähigkeit. Andere Trägermaterialien werden durch die Elektronenbestrahlung vollkommen zerstört oder verfärben sich.

[0006] Nach den bisher bekannten Verfahren werden Haftklebeschichten u. a. mit Hilfe von Mehrwalzenauftragswerken, Mono-, Schlitz- oder Mehrkanaldüsen auf releasebeschichtete oder nicht releasebeschichtete Substrate direkt oder indirekt beschichtet und anschließend dem Vernetzungsvorgang ausgesetzt.

[0007] Aus der EP 0 622 127 B1 ist bekannt, daß über eine Walze druckempfindliche, lösungsmittelfreie Klebstoffschichten auf ein Substrat aufgelegt werden. Als Auftragswerk kommen Ein- oder Mehrkanaldüsen zum Einsatz.

[0008] Hervorgerufen durch eine angelegte Differenzgeschwindigkeit zwischen der beschichteten Walze oder dem abnehmenden Substrat wird der vordosierte Klebstoffilm in seiner Dicke reduziert, so daß dünne Haftklebeschichten auf Substrate transferiert werden können.

[0009] Nach dem Stand der Technik ist ebenfalls das Rasterwalzenbeschichtungsverfahren mit über einer Düse vordosierten Heißschmelzklebstoffen bekannt.

[0010] Für Produkte, die aus einer zu vernetzenden Beschichtung, welche zum Beispiel ein Haftkleber sein kann, und einem strahlendegradierbaren Träger bestehen, wie zum Beispiel Papier, Zellulosegewebe oder -vlies und PP-Folien, kann durch Optimierung der Beschleunigungsspannung die Schädigung verringert werden. Hierbei erhält der Träger eine deutlich geringere mittlere Dosis als die Beschichtung, während der Dosisabfall in der Beschichtung noch in zulässigen Grenzen liegt.

[0011] Derartige Zusammenhänge sind u. a. in der EP 0 453 254 B sowie in der Vortragsmitschrift eines von Dr. Karman auf dem 7. Münchener Klebstoff- und Veredlungsseminar, 1982, gehaltenen Vortrags beschrieben.

[0012] Ein Nachteil dieser Verfahren bleibt die Schädigung des Trägermaterials, die sich mit den beschriebenen Verfahren nur zum Teil vermeiden läßt, sowie die Begrenzung der Elektronenstrahldosis, um das Trägermaterial nicht zu schädigen, und damit verbunden eine Einschränkung in der Effizienz der Vernetzung.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Elektronenstrahl-Vernetzung von Haftklebmassen zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, die Rückseitenschädigung der Trägermaterialien deutlich zu verringern, ohne dabei wesentlich in der Wahl der Strahldosis eingeschränkt zu werden. Es soll ein Klebeband hergestellt werden, bei welchem die Haftklebmasse durch Elektronen vernetzt wird, welches dabei seine günstigen Anwendungseigenschaften, insbesondere auch die Abrollfähigkeit, nicht verliert.

[0014] Überraschend und für den Fachmann unvorhersehbar ist die dargelegte Erfindung hervorragend geeignet, diese Aufgabe zu lösen und die oben aufgezeigten Nachteile des Standes der Technik nicht aufzuweisen.

[0015] Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Vernetzung einer Beschichtung von Haftklebesystemen auf einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß

– das mit dem zu vernetzenden Haftklebesystem beschichtete Trägermaterial über eine Beschichtungswalze läuft,

- das auf dem Trägermaterial befindliche Haftklebesystem mittels einer Bestrahlungsvorrichtung durch Elektronenstrahlung vernetzt wird,
- sich zwischen der Beschichtungswalze und dem Trägermaterial während der Bestrahlung ein Kontaktmedium befindet,
- das Kontaktmedium nach der Bestrahlung ganz oder teilweise von dem Trägermaterial entfernt wird.

[0016] Erfindungsgemäß bevorzugt wird dieses Verfahren durchgeführt in einer Anlage, die aus einem Fluidauftragswerk, einer Bestrahlungsvorrichtung, einer Beschichtungswalze sowie einer Trocknungseinheit besteht.

[0017] Das Kontaktmedium kann dabei angewischt oder angetragen werden, es ist aber auch möglich, daß das Kontaktmedium berührungslos auf die Beschichtungswalze gebracht wird, zum Beispiel durch Aufsprühen.

[0018] Als erfindungsgemäßes Kontaktmedium kann dabei jedes Material verwendet werden, welches in der Lage ist, einen Film zwischen dem Trägermaterial und der Walzenoberfläche zu bilden, insbesondere jedes Material, welches die Hohlräume zwischen Trägermaterial und Walzenoberfläche (beispielsweise Unebenheiten in der Walzenoberfläche, Blasen) ausfüllt. In sehr bevorzugter Weise werden Elektronenstrahl-resistente oder weitgehend Elektronenstrahl-resistente Materialien eingesetzt.

[0019] Es bietet sich an, fließfähige Materialien, welche in allen Viskositätsgraden vorliegen können, zu verwenden. So kann das Kontaktmedium beispielsweise aus einer Haftklebmasse selbst oder einem Material bestehen, welches auf das Trägermaterial auffließt und somit die Luft zwischen Träger und Walze verdrängt.

[0020] Weiterhin können weiche, "anschmiegsame" Materialien als Kontaktmedium verwendet werden. Zum einen können in bevorzugter Weise elastische Materialien eingesetzt werden, wie beispielsweise Weichgummi, Weich-PVC, andere Weichkunststoffe und ähnliche Materialien. Erfindungsgemäß vorteilhaft sind die beiden folgenden Ausführungsformen: Das Kontaktmedium kann einerseits permanent auf der Walze verbleiben, andererseits ist es günstig, das Kontaktmedium nicht permanent auf der Walze zu belassen, sondern vor dem Bestrahlungsprozeß auf die Walze aufzubringen und nach dem Bestrahlungsprozeß von dieser wieder zu entfernen. Letzteres Prinzip kann zum Beispiel in ausgezeichneter erfindungsgemäßer Weise verwirklicht werden, indem das Kontaktmedium mit dem Trägermaterial in das Verfahren eingebracht wird, zum Beispiel in Form eines mit dem Trägermaterial auf die Walze auflaufenden Filmes des Kontaktmediums. In einer weiteren günstigen Ausführungsform liegt das Kontaktmedium in Form eines austauschbaren Überzuges auf der Walze vor. Der Wechsel des Kontaktmediums während des Bestrahlungsprozesses (kontinuierlicher Wechsel) oder zwischen den einzelnen Bestrahlungsprozessen (diskontinuierlicher Wechsel) vermeidet, daß das eventuell durch die Bestrahlung selbst alternde oder beschädigte Kontaktmedium seine Funktion verliert, statt dessen kann es permanent durch neues Material ersetzt werden.

[0021] Als erfindungsgemäß sehr vorteilhaft hat es sich auf der anderen Seite herausgestellt, wenn als Kontaktmedium eine Flüssigkeit, als Kontaktflüssigkeit dabei insbesondere Wasser, verwendet wird, gegebenenfalls mit die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätzen. Insbesondere vorteilhaft verläuft das Verfahren, wenn sich das Kontaktmedium zwischen Beschichtungswalze und Haftklebesystem befindet.

[0022] Für den Fall einer Flüssigkeit als Kontaktmedium kann man in hervorragender Weise vorgehen, wenn eine zweite Walze, vorteilhaft mit einer saugfähigen Oberfläche, durch ein Bad mit dem Kontaktmedium läuft, dabei mit dem Kontaktmedium benetzt oder getränkt wird und durch Berührung mit der Beschichtungswalze einen Film dieses Kontaktmediums auf die Beschichtungswalze aufträgt bzw. aufstreicht.

[0023] Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die bei der erfindungsgemäßen Ausgestaltung des Verfahrens zum Einsatz kommen, stellen Linearkathodensysteme, Scannersysteme beziehungsweise Multilängskathodensysteme dar, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt.

[0024] Die Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 40 kV und 350 kV, vorzugsweise 80 kV bis 300 kV. Die Dosisleistungen bewegen zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere 20 bis 90 kGy.

[0025] Das Heranführen des Substrats geschieht insbesondere über eine dritte Walze, auch als Anlegewalze bezeichnet. Als Substrate finden Papiere, Folien, Non-Wovens und releasebeschichtete Materialien wie Trennpapiere, Folien und dergleichen Verwendung. Die Anlegewalze ist vorzugsweise mit einem Gummiüberzug versehen und wird vorzugsweise mit einem Liniendruck von 50 bis 500 N/mm, insbesondere mit 100 bis 200 N/mm an die Beschichtungswalze angepreßt. Die Anlegewalze hat vorzugsweise eine Shore-Härte (A) von 40–100, insbesondere eine Shore-Härte von 60–80 shore (A). Das Substrat wird bevorzugt so an die Beschichtungswalze angeführt, daß die Geschwindigkeit der Walzenoberfläche mit der des Substrats übereinstimmt. Sollte jedoch mit der Abnahme des Klebstofffilms eine Dickenverringering angestrebt werden, kann das Substrat auch eine höhere Geschwindigkeit aufweisen.

[0026] In einer ersten vorteilhaften Variante des Verfahrens ist das Kontaktmedium elektrisch leitfähig oder unter und/oder nach Bestrahlung elektrisch leitfähig.

[0027] Zur Erreichung einer gleichmäßigen Benetzung ist es von Vorteil, wenn die Oberflächenspannung des Kontaktmediums, insbesondere eines entsprechenden Fluides, kleiner ist als die Oberflächenspannung der zu benetzenden Beschichtungswalze.

[0028] Eine weitere vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß die Beschichtungswalze und/oder die Oberfläche der Beschichtungswalze elektrisch leitfähig sind. Die Vermeidung der Schädigung des Trägermaterials kann dadurch zusätzlich heraufgesetzt werden.

[0029] Sofern die Beschichtungswalze nicht aus einem in sich leitfähigen Material besteht, wie es z. B. bei Stahl oder einem anderen Metall der Fall ist, kann dem Walzenmaterial ein Additiv, welches für eine ausreichende Leitfähigkeit sorgt, zugesetzt werden. Auf diese Weise können z. B. Gummi, Silikongummi oder andere Kunststoffe durch Zugabe von Ruß oder Metallstäuben oder -partikeln leitfähig gemacht werden, wobei die Leitfähigkeit bevorzugt mindestens während der Elektronenbestrahlung gewährleistet ist.

[0030] Weiterhin ist es für das erfindungsgemäße Verfahren sehr günstig, wenn das Kontaktmedium und/oder die Beschichtungswalze und/oder die Oberfläche der Beschichtungswalze geerdet sind.

[0031] Des weiteren kann die Beschichtungswalze makroskopisch glatt oder eine gering strukturierte Oberfläche auf-

weisen. Es hat sich jedoch bewährt, wenn die Beschichtungswalze eine Oberflächenstruktur besitzt, insbesondere eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Benetzung durch das Kontaktmedium kann dadurch heraufgesetzt werden.

[0032] Für dieses Verfahren sehr gut zu verwendende Beschichtungswalzen sind Stahlwalzen, verchromte Stahlwalzen, Keramikwalzen, Gummiwalzen oder Silikongummiwalzen, weiterhin sind Walzen sehr gut geeignet, die aus elastischem Material gefertigt sind. Die Beschichtungswalze kann aber auch gummiert sein, vorzugsweise mit einer Gummi-
härte von 40 bis 100 shore (A), insbesondere mit einer Härte von 60–80 shore (A). Der Walzenbezug kann gemäß dem Stand der Technik aus EPDM, Viton oder Silikongummi oder anderen elastischen Materialien bestehen. Auch diese Materialien können durch geeignete Additivierung, wie sie oben beschrieben wurde, leitfähig gemacht werden.

[0033] Besonders gut läuft das Verfahren ab, wenn die Beschichtungswalze temperierbar ist bevorzugt in einem Bereich von -10°C bis 200°C , ganz besonders bevorzugt von 25°C bis 70°C .

[0034] Als sehr positiv für den Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich weiterhin herausgestellt, wenn das Fluidauftragswerk temperierbar ist.

[0035] Als mit diesem Verfahren in besonders vorteilhafter Weise vernetzbar lassen sich als Haftklebesystem Acrylat-, Naturkautschuk-, Synthesekautschuk- oder EVA-Kleber einsetzen, insbesondere von Vorteil sind aus dieser Gruppe die Acrylathaftklebmassen. Natürlich lassen sich mit dem Verfahren aber auch alle weiteren, dem Fachmann bekannten strahlenvernetzba-
ren Haftklebmassen verarbeiten.

[0036] In einer weiteren, sehr vorteilhaften erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das Kontaktmedium mittels eines Fluidauftragswerks auf die Beschichtungswalze gebracht, bevor der auf das Trägermaterial aufgetragene Haftklebefilm auf die rotierende Beschichtungswalze aufgelegt wird.

[0037] Eine erfindungsgemäße Verwendung des nach einem der vorangehenden Ansprüche hergestellten vernetzten Haftklebesystems ist in besonders vorteilhafter Weise diejenige als Klebeband, wobei das Klebeband ein- oder beidseitig mit einer selbstklebenden Schicht ausgerüstet sein kann.

[0038] Zur Vernetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle ES-vernetzba-
ren Haftklebmassen eingesetzt werden, insbesondere solche, die haftklebende Eigenschaften entsprechend des "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, New York 1989) besitzen.

[0039] Als Acrylathaftklebmassen lassen sich insbesondere (Co-)Polymere mit folgender Zusammensetzung einsetzen, ohne sich durch diese Angabe unnötig einschränken zu wollen:

(A) Acrylsäure und Methacrylsäure-Derivate der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ mit einem Anteil von 65–100 Gewichtsprozent, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und $\text{R}_2 =$ eine Alkylkette mit 2–20 C-Atomen,

(B) Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen (beispielsweise Malein-, Fumar- und/oder Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrol, Styrol-Verbindungen, Vinylester, insbesondere Vinylacetat, Vinylalkohole, Vinylether, Acrylamide, mit einer Doppelbindung funktionalisierte Photoinitiatoren) mit einem Anteil von 0–35 Gewichtsprozent.

[0040] Für Naturkautschukklebmassen wird der Naturkautschuk bis zu einem frei wählbaren Molekulargewicht gemahlen und additiviert. Auch Elektronenstrahl-vernetzba-
re Synthesekautschukklebmassen sind einsetzbar.

[0041] Zur Herstellung von Haftklebebändern werden diese Elastomere optional mit Vernetzern abgemischt: Geeignete Vernetzersubstanzen in diesem Sinne sind bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide. Verwendet werden können hier aber auch alle weiteren, dem Fachmann geläufigen bi- oder multifunktionellen Verbindungen, die in der Lage sind, Polyacrylate zu vernetzen. Vernetzer für Klebmassen auf Kautschukbasis sind in erster Linie die Vulkanisation hervorrufende oder fördernde Stoffe und Verbindungen, also Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen, wie z. B. Thiole und andere Thioverbindungen.

[0042] Bei manchen Synthesekautschuken werden auch schwefelfreie Vernetzer als Vernetzungsmittel verwendet, z. B. Peroxide bei gesättigten oder Metalloxide (MgO , ZnO) bei reaktiven (Halogen-, Carboxy-) Gruppen enthaltenden Elastomeren. Zur Steuerung der Vernetzungsgeschwindigkeit können sogenannte Vernetzungshilfsmittel verwendet werden, die als Vernetzungsbeschleuniger (Aktivatoren) oder Vernetzungsverzögerer [verhindern die sogenannte An-Vernetzung (Versengen, "scorching")] fungieren. Vernetzungsbeschleuniger sind insbesondere Xanthogenate, Dithiocarbamate, Tetramethylthiuramdisulfid und andere Thiurame, Benzothiazol-2-thiol-Derivate und andere Thiazole, Guanidine, Thioharnstoff-Derivate, Amin-Derivate und ähnliche. Die Beschleuniger werden meistens in Kombination mit Aktivatoren [Zinkoxid, Antimon(III)-sulfid, Blei(II)-oxid], die als Schwefel-Überträger fungieren, und Fettsäuren (Stearinsäure) eingesetzt. Vernetzungsverzögerer (organische Säuren, z. B. Benzoe- od. Salicylsäure, Phthalsäureanhydrid) schieben das Einsetzen der Vernetzung hinaus (Römpf Lexikon Chemie-Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/
New York 1999).

[0043] Weiterhin werden zur Herstellung von Haftklebmassen diese Elastomere optional mit zumindest einem Harz abgemischt.

[0044] Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Auf die Darstellung des Wissensstandes im "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen. Die Acrylathotmelts können des weiteren mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln, Fettsäuren, Harzen, Weichmachern, Keimbildnern und Beschleunigern abgemischt sein.

[0045] Weiterhin können sie mit einem oder mehreren Füllstoffen wie Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Mikrovollkugeln, Kieselsäure, Silikaten und Kreide gefüllt sein, wobei auch der Zusatz von blockierungsfreien Isocyanaten möglich ist.

- [0046] Bei Kautschuk/Synthesekautschuk als Ausgangsmaterial für den Kleber sind weite Variationsmöglichkeiten gegeben, sei er aus der Gruppe der Naturkautschuke oder der Synthesekautschuke oder sei er aus einem beliebigen Blend aus Naturkautschuken und/oder Synthesekautschuken, wobei der Naturkautschuk oder die Naturkautschuke grundsätzlich aus allen erhaltlichen Qualitäten wie zum Beispiel Crepe-, RSS-, ADS-, TSR- oder CV-Typen, je nach benötigtem Reinheits- und Viskositätsniveau, und der Synthesekautschuk oder die Synthesekautschuke aus der Gruppe der statistisch copolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR), der Butadien-Kautschuke (BR), der synthetischen Polyisoprene (IR), der Butyl-Kautschuke (IIR), der halogenierten Butyl-Kautschuke (XIIR), der Acrylatkautschuke (ACM), der Etylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA) und der Polyurethane und/oder deren Blends gewählt werden können.
- [0047] Weiterhin vorzugsweise können Kautschuken zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit thermoplastische Elastomere mit einem Gewichtsanteil von 10 bis 50 Gew.-% zugesetzt werden, und zwar bezogen auf den Gesamtelastomeranteil.
- [0048] Stellvertretend genannt seien an dieser Stelle vor allem die besonders verträglichen Styrol-Isopren-Styrol- (SIS) und Styrol-Butadien-Styrol(SBS)-Typen.
- [0049] Als ebenfalls zuzusetzende Weichmacher können alle aus der Klebbandtechnologie bekannten weichmachenden Substanzen eingesetzt werden. Dazu zählen unter anderem die paraffinischen und naphthenischen Öle, (funktionalisierte) Oligomere wie Oligobutadiene, -isoprene, flüssige Nitrilkautschuke, flüssige Terpenharze, pflanzliche und tierische Öle und Fette, Phthalate, funktionalisierte Acrylate.
- [0050] Die auf diese Weise abgemischten Haftklebemassen werden aus Lösung oder als Hotmelt auf einen Träger (PP, BOPP, PET, Vlies, PVC, Polyester, Schaum etc.) oder Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) direkt aufgetragen oder umlaminiert.
- [0051] Das Haftklebeband wird zur Vernetzung über eine mit einem Kontaktfilm versehende Beschichtungswalze geführt. Es wird bevorzugt Wasser verwendet, dabei kann durch Zusatz von Salzen (Leitsalz) die Leitfähigkeit des Wassers weiter erhöht werden. Der Kontaktflüssigkeitsfilm auf der Walze gleicht dabei Unebenheiten der Walzenoberfläche aus und vermeidet so Hohlräume (Vakuum, Luft) zwischen der Beschichtungswalze und dem Trägermaterial.
- [0052] Das Haftklebeband wird direkt auf dieser Beschichtungswalze mit Elektronenstrahlen bestrahlt. Die Beschleunigungsspannung wird derart gewählt, daß die Elektronen das Haftklebeband vollständig durchdringen.
- [0053] Bei Anwesenheit des die Hohlräume ausfüllenden Flüssigkeitsfilms und unter Verwendung der beschriebenen erfindungsgemäßen Vorgehensweise ist die Schädigung der Rückseite des Trägermaterials ganz oder zumindest deutlich herabgesetzt. Durch die Eliminierung oder Verringerung der Rückseitenschädigung bleibt das Abrollverhalten des Haftklebebandes erhalten oder verschlechtert sich nur geringfügig.
- [0054] Die Versuchsanordnung für die Elektronenstrahl-Härtung der beschriebenen Haftklebebänder, also die Vernetzung durch Bestrahlung mit Elektronen, ist in Fig. 1 dargestellt. Diese Anordnung ist beispielhaft angeführt, ohne sich unnötig beschränken zu wollen. Die Beschichtungswalze 1 wird durch Kontakt mit einer zweiten Walze 2, welche sich zum Teil in einem Becken 3 mit dem Kontaktmedium 31 befindet, ebenfalls mit einem Film des Kontaktmediums 31 benetzt. Als Kontaktmedium 31 wird bevorzugt Wasser eingesetzt, wobei Salze zur Verbesserung der Leitfähigkeit optional hinzugegeben werden. Die Beschichtungswalze 1 kann zur Ausbildung eines stabilen Wasserfilms 311 eine strukturierte Oberfläche besitzen. Diese Oberfläche kann durch Aufrauung, ähnlich den Verhältnissen bei einer Gravurwalze, erzielt werden, aber auch bei makroskopisch glatten Oberflächen ist durch die mikroskopische Oberflächenrauigkeit eine hinreichende Benetzung mit dem Kontaktmedium 311 festzustellen.
- [0055] Die Position 41, von der das Haftklebeband (das mit der Haftklebemasse 51 beschichtete Trägermaterial 52) eingeführt wird, ist variabel. Auch die Position 42 der Elektronen-Strahlungsquelle 6 kann entsprechend der Haftklebebandführung an unterschiedlichen Positionen erfolgen.
- [0056] In dem hier gewählten und in Fig. 1 gezeigten Aufbau ist eine von vielen möglichen Ausführungsformen der Vernetzungsanlage gezeigt, ohne damit eine unnötige Einschränkung vornehmen zu wollen.
- [0057] Die Bestrahlungseinheit 6 befindet sich in der 12 Uhr-Position (42). Das Haftklebeband 5 verläßt die Beschichtungswalze 1 in der 5 Uhr Position (53); auch diese Punkte können in den verschiedenen Ausführungsformen der Anlage unterschiedlich positioniert sein. Das Haftklebeband 5 sollte aber bevorzugt zumindestens im Bestrahlungsfenster (42) Kontakt mit dem Flüssigkeitsfilm 311 auf der Beschichtungswalze 1 besitzen. Zum zusätzlichen Ableiten der Elektronen kann die Beschichtungswalze 1 geerdet sein (7). Zusätzlich kann auch die flüssigkeitsspeisende Walze 2 geerdet werden, um unnötige elektrische Spannungen und damit einen Stromfluß bzw. Kriechströme in der Anlage zu vermeiden.
- [0058] Nach erfolgter Vernetzung und dem Verlassen der Beschichtungswalze durchläuft das Klebeband 5 eine Trocknungseinheit 8, um das Kontaktmedium wieder ganz oder teilweise von dem Trägermaterial zu entfernen. Die Trocknung kann dabei thermisch, durch UV-Bestrahlung oder anderes Licht oder mechanisch (durch abstreifen, abwischen usw.) geschehen. Möglich ist auch eine Trocknung im Luftstrom, aber auch jede weitere Trocknungsmethode.
- [0059] Zur Dokumentation und zum besseren Verständnis der Erfindung wurden die nachfolgend dargestellten Versuchsserien durchgeführt.

Herstellung des Polyacrylates

- [0060] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 2400 g Acrylsäure, 3200 g N-tert.-Butylacrylamid, 4000 g Methylacrylat, 30,4 kg 2-Ethylhexylacrylat, und 30 kg Aceton/Isopropanol (97 : 3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 20 g 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 20 g AIBN hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Klebemasse wurde dann vom Lösungsmittel im Aufkonzentrationsextruder befreit und als Hotmelt durch eine Düse auf ein Glassine Trennpapier der Fa. Laufenberg mit 1,2 g/m² Silikonaufrag beschichtet. Zur Analyse wurden die Abrollkräfte gemäß der Testmethode in Beispiel 3' bestimmt.

[0061] Als Elektronenbestrahler wurde ein Gerät der Fa. Crosslinking eingesetzt. Die Beschleunigerspannung betrug 230 kV. Die Grenzsichtdosis wurde auf jeweils 4 und 17 kGy eingeregelt, wobei die Dosis der Elektronenstrahlen gemessen wurde.

Beispiel 2

[0062] Zur Bestrahlung wurde eine konventionelle Stahlwalze verwendet. Die Ballenware (300 m) des Haftklebebandes wurde mit 4 kGy ESH-Grenzsichtdosis bestrahlt. Die Bahngeschwindigkeit betrug 10 m/min. Zur Analyse wurden die Abrollkräfte gemäß der Testmethode bestimmt.

Beispiel 3

[0063] Zur Bestrahlung wurde eine konventionelle Stahlwalze verwendet. Die Ballenware (300 m) des Haftklebebandes wurde mit 17 kGy ESH-Grenzsichtdosis bestrahlt. Die Bahngeschwindigkeit betrug 10 m/min. Zur Analyse wurden die Abrollkräfte gemäß der Testmethode bestimmt.

Beispiel 2'

[0064] Zur Bestrahlung wurde eine gemäß der Skizze modifizierte Walze verwendet. Als Kontaktflüssigkeit verwendete man Wasser. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms betrug etwa 0,5 mm. Der Versuch wurde mit Ballenware (300 m) des Haftklebebandes durchgeführt, wobei analog zu Beispiel 2 mit 4 kGy ESH-Grenzsichtdosis bestrahlt wurde. Die Bahngeschwindigkeit betrug 10 m/min. Zur Analyse wurden die Abrollkräfte gemäß der Testmethode bestimmt.

Beispiel 3'

[0065] Zur Bestrahlung wurde analog Beispiel 2' die modifizierte Walze verwendet. Als Kontaktflüssigkeit verwendete man Wasser. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms betrug etwa 0,5 mm. Der Versuch wurde mit Ballenware (300 m) des Haftklebebandes durchgeführt, wobei analog zu Beispiel 3 mit 17 kGy ESH-Grenzsichtdosis bestrahlt wurde. Die Bahngeschwindigkeit betrug 10 m/min. Zur Analyse wurden die Abrollkräfte gemäß der Testmethode bestimmt.

[0066] Zunächst wurde ein Haftklebeband auf einer konventionellen Stahlwalze durch Elektronenstrahlen gehärtet. Als Trägermaterial wurde ein Glassine-Trennpapier mit einem Silikon-Auftrag von 1,2 g/m² ausgewählt. Die Haftklebmasse bestand aus einem Polyacrylat der folgenden Monomerzusammensetzung: 6% Acrylsäure, 8% N-tert.-Butylacrylamid, 76% 2-Ethylhexylacrylat und 10% Methylacrylat. Das Polymer war konventionell über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt worden. Der Masseauftrag auf dem Trägermaterial betrug 130 g/m². In den Referenzexperimenten wurde Ballenware eingesetzt und zunächst mit unterschiedlichen Grenzsichtdosen auf der offenen Seite des Trennpapiers bestrahlt. Zur Charakterisierung bestimmte man die Abrollkräfte des Haftklebebandes sofort nach der Bestrahlung und nach Lagerung für 14 Tage bei 70°C.

Testmethode Abrollkraft

[0067] Die Messung der Abrollkraft erfolgte in einem Abzugswinkel von 90° und einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min. Die Ermittlung der Zugkraft in cN/cm erfolgte mit einer Zugprüfmaschine bei standardisierten Bedingungen (23°C, 50% Luftfeuchtigkeit). Die Messungen wurden mit Rollen konstanter Breite durchgeführt. Für die Messung wurden die ersten 2–3 cm des abgerollten Haftklebebandes verworfen. Die Meßwerte entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet:

Tabelle 1

Beispiel	Grenzsichtdosis [kGy]	Abrollkräfte sofort [cN/cm]	Abrollkräfte nach 14 Tagen (70°C), [cN/cm]
1	0	3	6
2	4	19	31
3	17	34	62

[0068] Zunächst wurden die unbestrahlten Nullmuster (Beispiel 1) vermessen. Die Abrollkraft war für dieses Haftklebeband mit 3 cN/cm bei Raumtemperatur und nach 14 Tage Lagerung bei 70°C mit 6 cN/cm sehr gering. Bei den ESH-bestrahlten Mustern stiegen die Abrollkräfte stark an. Selbst bei einer Grenzsichtdosis von nur 4 kGy (Beispiel 2) lag die Abrollkraft bei 19 cN/cm. Durch Lagerung bei 70°C verstärkte sich dieser Effekt und die Abrollkräfte lagen nach 14 Tagen bei 31 cN/cm. 4 kGy ist aber eine Dosis, die bedeutend zu gering für eine effiziente Vernetzung einer Acrylathafklebmasse ist. Daher wurden auch noch einige ES-Bestrahlungen mit 17 kGy Grenzsichtdosis (Beispiel 3), wobei der Effekt hier noch dramatischer ist. Durch die ES-Bestrahlung wird das Trennmateriale optisch geschädigt. Es werden Ausripfungen beobachtet. Dies spiegelt sich auch in den gemessenen Abrollkräften wieder. Nach der Bestrahlung wurde

eine Abrollkraft von 34 cN/cm gemessen, die aber nach Lagerung bei 70°C noch auf 62 cN/cm anstieg. Das Klebeband war nahezu nicht mehr abrollbar.

[0069] Nachdem die Referenzen den eindeutigen Effekt der Trägerschädigung gezeigt haben, wurde mit der neuen ESH-Walzenanordnung die selben Experimente durchgeführt. Als Kontaktflüssigkeit wurde Wasser ausgewählt. Wasser hat für silikonisierte Trennpapiere einen weiteren Vorteil, da in vielen Fällen während der Platin-katalysierten Härtung von Silikontrennpapieren Silane auf der Trennpapieroberfläche verbleiben. Durch Wasser hydrolysieren diese Silane und vernetzen letztendlich zu Polysiloxanen. Insgesamt stabilisiert sich somit die Trennwirkung von vielen silikonisierten Trennpapieren.

[0070] Zur Untersuchung der ESH-Schädigung wurde das selbe Haftklebeband mit der identischen Haftklebemasse eingesetzt. Die Grenzsichtdosis lag im Rahmen der Meßfehler im gleichen Bereich, so daß die Meßwerte unmittelbar miteinander vergleichbar sind (Tabelle 2).

Tabelle 2

Tabelle 2			
Beispiel	Grenzsichtdosis [kGy]	Abrollkräfte sofort [cN/cm]	Abrollkräfte 14 Tage 70 °C, [cN/cm]
2'	4	5	10
3'	17	8	13

[0071] Die mit einer Kontaktflüssigkeit versehene Beschichtungswalze zeigte einen eindeutigen positiven Effekt auf die Verminderung der Trennpapierschädigung. Optisch konnten keine Ausrupfungen mehr detektiert werden. Auch die gemessenen Abrollkräfte belegen, daß das Trennpapier durch die Elektronenstrahlung nur relativ gering geschädigt wurde. Selbst bei einer Grenzsichtdosis von 17 kGy (Beispiel 3') und anschließender Lagerung für 14 Tage bei 70°C wurde nur ein maximaler Wert von 13 cN/cm gemessen. Diese Abrollkräfte liegen durchaus im für Haftklebebander normalen Bereich. Somit bewirkt die Kontaktflüssigkeit zwischen Trägermaterial und Stahlwalze einen positiven Effekt für die Schwächung der Schädigungswirkung der eingestrahnten Elektronen, und die Trägermaterialien werden eindeutig weniger geschädigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vernetzung einer Beschichtung von Haftklebesystemen auf einem Trägermaterial, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- das mit dem zu vernetzenden Haftklebesystem beschichtete Trägermaterial über eine Beschichtungswalze läuft,
- das auf dem Trägermaterial befindliche Haftklebesystem mittels einer Bestrahlungsvorrichtung durch Elektronenstrahlung vernetzt wird,
- sich zwischen der Beschichtungswalze und dem Trägermaterial während der Bestrahlung ein Kontaktmedium befindet,
- das Kontaktmedium nach der Bestrahlung ganz oder teilweise von dem Trägermaterial entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Anlage, bestehend aus

- einem Fluidauftragswerk
- einer Bestrahlungsvorrichtung
- einer Beschichtungswalze
- einer Trocknungseinheit,

zur Durchführung des Verfahrens verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmedium permanent auf der Walze verbleibt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmedium nicht permanent auf der Walze verbleibt, sondern vor dem Bestrahlungsprozeß auf die Walze aufgebracht wird und nach dem Bestrahlungsprozeß von dieser wieder entfernt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmedium mit dem Trägermaterial in das Verfahren eingebracht wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktmedium eine Flüssigkeit, als Kontaktflüssigkeit dabei insbesondere Wasser, verwendet wird, gegebenenfalls mit die Leitfähigkeit erhöhenden Zusätzen.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Kontaktmedium zwischen Beschichtungswalze und Haftklebesystem befindet.

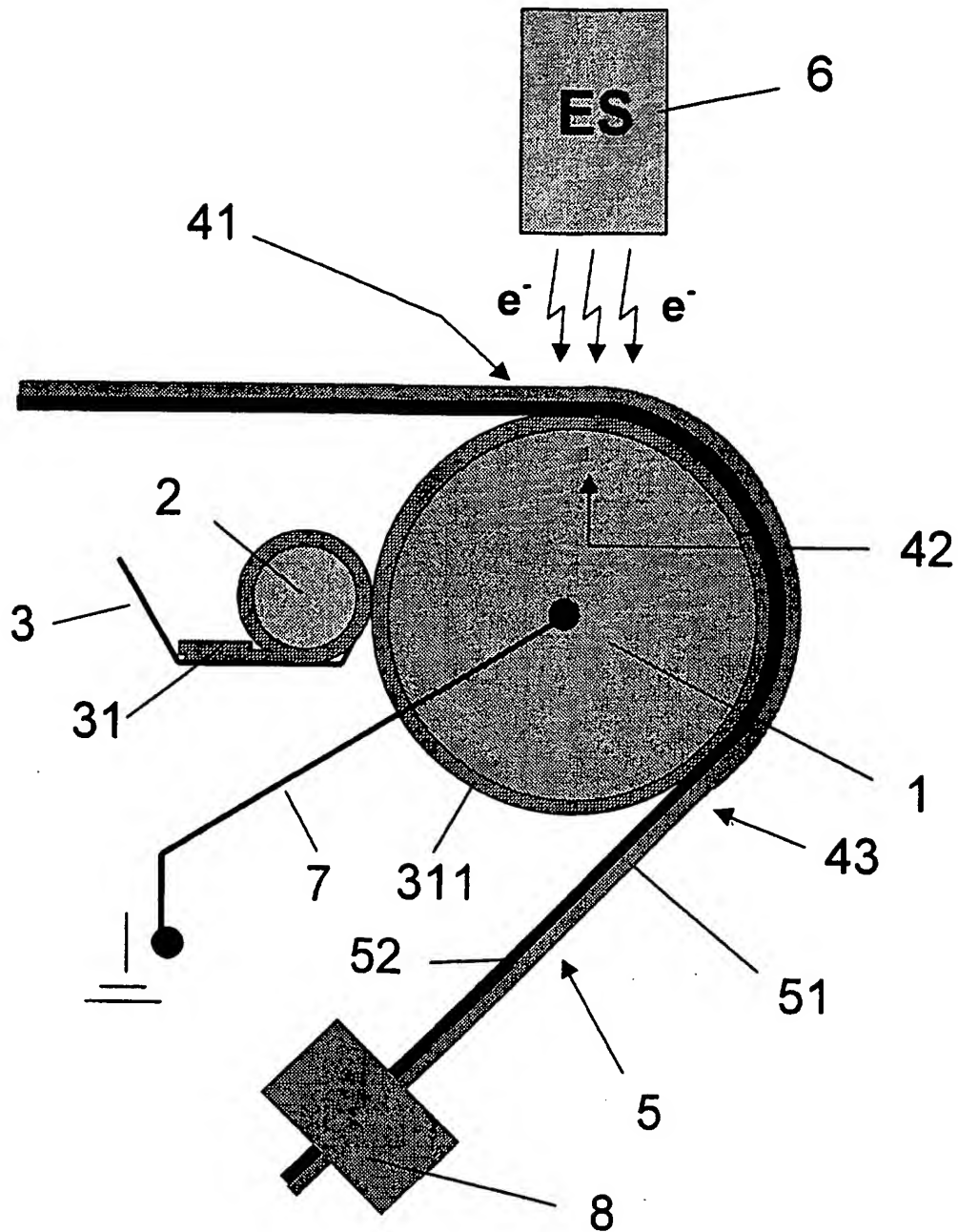
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmedium elektrisch leitfähig oder unter und/oder nach Bestrahlung elektrisch leitfähig ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungswalze und/oder die Oberfläche der Beschichtungswalze elektrisch leitfähig sind.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmedium und/oder die Beschichtungswalze und/oder die Oberfläche der Beschichtungswalze geerdet sind.

- 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungswalze eine Oberflächenstruktur besitzt, insbesondere eine Aufrauhung der Oberfläche.
- 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungswalze eine Stahlwalze, eine verchromte Stahlwalze, eine Keramikwalze, eine Gummiwalze oder eine Silikongummiwalze ist und/oder daß die Walze aus elastischem Material gefertigt ist.
- 13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungswalze temperierbar ist bevorzugt in einem Bereich von -10°C bis 200°C , ganz besonders bevorzugt von 25°C bis 70°C .
- 14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluidauftragswerk temperierbar ist.
- 15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftklebesystem eingesetzt werden Acrylat-, Naturkautschuk-, Synthesekautschuk- oder EVA-Kleber.
- 16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmedium mittels eines Fluidauftragswerks auf die Beschichtungswalze gebracht wird, bevor der auf das Trägermaterial aufgetragene Haftklebefilm auf die rotierende Beschichtungswalze aufgelegt wird.
- 17. Verwendung des nach einem der vorangehenden Ansprüche hergestellten vernetzten Haftklebesystems als Klebeband, wobei das Klebeband ein- oder beidseitig mit einer selbstklebenden Schicht ausgerüstet sein kann.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Figur 1